

(10) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-181369

(P2004-181369A)

(43) 公開日 平成16年7月2日(2004.7.2)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C02F 9/00	C02F 9/00 504C	4D025
C02F 1/32	C02F 9/00 502D	4D037
C02F 1/42	C02F 9/00 502F	4D038
C02F 1/58	C02F 9/00 502G	
	C02F 9/00 502H	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2002-351846 (P2002-351846)	(71) 出願人	000245531
(22) 出願日	平成14年12月3日 (2002. 12. 3)		野村マイクロ・サイエンス株式会社
		(74) 代理人	100077849
			弁理士 須山 俊一
		(72) 発明者	八巻 由孝
			神奈川県厚木市岡田2丁目9番8号 野村
			マイクロ・サイエンス株式会社内
		(72) 発明者	岡部 俊和
			神奈川県厚木市岡田2丁目9番8号 野村
			マイクロ・サイエンス株式会社内
		(72) 発明者	高野 浩至
			神奈川県厚木市岡田2丁目9番8号 野村
			マイクロ・サイエンス株式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 超純水製造装置

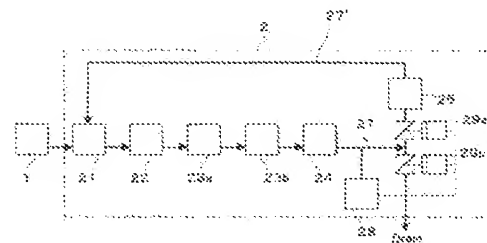
(57) 【要約】

【課題】 ユースポイントへの微量の過酸化水素の混入を
 もなくするようにした超純水製造装置を提供すること。

【解決手段】 前処理システムと、一次純水システムと、
 二次純水システムと、回収ラインとを有する超純水製造
 装置において、一次純水システムから前記回収ラインま
 での任意の個所に配置された10ppbまでの超純水中
 の過酸化水素を検出可能な過酸化水素モニターと、過酸
 化水素モニターの下流側に設けられた切替バルブを備え
 た分岐管とを有することを特徴としている。

過酸化水素モニターが所定の濃度の過酸化水素を検出
 したときに過酸化水素を含む超純水を排出して過酸化水素
 を含む超純水がユースポイントに行かないようにするこ
 とができる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

原水に含まれる懸濁物質を除去する前処理システムと、前記前処理システムの処理水を処理して超純水としこの超純水を超純水タンクに貯溜する一次純水システムと、前記超純水タンクに貯溜された超純水を紫外線酸化装置及びイオン交換装置を含む処理手段で処理してユースポイントに供給し、ユースポイントで使用されなかった超純水を前記超純水タンクに還流させる二次純水システムと、前記ユースポイントで使用された超純水を回収して活性炭処理装置を含む処理手段を介して前記前処理システム又は一次純水システムに還流させる回収ラインとを有する超純水製造装置において、
前記一次純水システムから前記回収ラインまでの任意の個所に配置された少なくとも10 10
ppbまでの超純水中の過酸化水素を検出可能な過酸化水素モニターと、前記過酸化水素モニターの下流側又は上流側に設けられた切替バルブを備えた分岐管とを有することを特徴とする超純水製造装置。

【請求項2】

前記過酸化水素モニターと前記分岐管は、前記二次純水システムのユースポイント及び／又は回収ラインの活性炭処理装置の直前に配置されることを特徴とする請求項1記載の超純水製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、超純水製造装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

半導体製造工程等に使用される超純水は、一般に前処理システムと一次純水システムにより精製されて一旦超純水タンクに貯溜され、超純水タンクに貯溜された超純水は二次純水システムを経てユースポイントに供給されて使用される。

【0003】

前処理システムは、凝集沈殿法、砂ろ過法、活性炭吸着法、pH調整等で構成され、一次純水システムは、ろ過分離処理装置、吸着処理装置、逆浸透膜（RO）装置、紫外線酸化装置、脱気装置、イオン交換処理装置等で構成され、二次純水システムは、紫外線酸化装置、イオン交換処理装置、膜外濾過装置等から構成されている。

またユースポイントで使用した超純水に過酸化水素等の薬品が多量に混入していない場合は、再度超純水製造のための原水として使用するために回収される。回収水は回収ラインにおいて薬品等が除去あるいは分解された後、前処理システムや一次純水システムに返送される。

この回収ラインには、薬品として混入した過酸化水素等を分解するための活性炭処理装置を介挿することも行われている。

【0004】

近時、水素や酸素、オゾン等の活性気体を溶解させた機能水がシリコンウエハの洗浄に有効であることが見出されて、二次純水システムに機能水の製造装置を設けることが行われているが、その濃度管理が非常に難しいという問題があった。

【0005】

本発明者は、この問題について研究を進めたところ、従来回収ラインに介挿されていた活性炭では完全に過酸化水素を分解することができず、回収水中にはppbオーガーで過酸化水素が残存し、この微量残存する過酸化水素が一次純水システムと二次純水システムでも分解されずに末端超純水装置まで到達して、超純水を利用した機能水の濃度を変動させていることを見出した。

【0006】

すなわち、従来の過酸化水素試験紙を用いた検知法、あるいは過マンガン酸法やヨウ素電極法を用いた過酸化水素モニターで0ppmであった超純水がヨウ素電極滴定法を用いた 50

過酸化水素モニターで測定すると5～30ppbの範囲で過酸化水素が検出され、この微量残存する過酸化水素が機能水の濃度を変動させていたのである。

【0007】

ヨウ素電極滴定法を用いた過酸化水素モニターは、チオ硫酸ナトリウムとヨウ化カリウムを溶解した酸性溶液中に試料の超純水を入れ、ヨウ素イオンを超純水中の過酸化水素で定量的に酸化させ、酸化により生成したヨウ素をチオ硫酸ナトリウムと定量的に反応させて過酸化水素濃度を求めるようにしたものである。

【0008】

過酸化水素は、反応触媒を含む酸性溶液の中で定量的にヨウ素イオンを酸化してヨウ素を生成する。

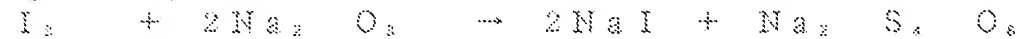
【0009】



【0010】

生成したヨウ素は、酸性溶液中でチオ硫酸ナトリウムと定量的に反応する。

【0011】



【0012】

この原理を用いた、5ppbまでの超純水中の過酸化水素を検出可能な市販の過酸化水素モニターとしては、「プロセスイトレータ AHP-310L 過酸化水素全自動分析計」（平沼産業（株））が挙げられる。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、かかる知見に基づいてなされたもので、超純水製造装置の任意の箇所、特に活性炭処理装置の下流側やユースポイントの近辺に、この高精度の微量過酸化水素モニターを配置して、過酸化水素が基準値を越えた場合に、過酸化水素を含む超純水を下流側へ通水させないようにした超純水製造装置を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明の超純水製造方法は、原水に含まれる懸濁物質を除去する前処理システムと、前記前処理システムの処理水を処理して超純水としこの超純水を超純水タンクに貯溜する一次純水システムと、前記超純水タンクに貯溜された超純水を紫外線酸化装置及びビオン交換装置を含む処理手段で処理してユースポイントに供給し、ユースポイントで使用されなかった超純水を前記超純水タンクに還流させる二次純水システムと、前記ユースポイントで使用された超純水を回収して活性炭処理装置を含む処理手段を介して前記前処理システム又は一次純水システムに還流させる回収ラインとを有する超純水製造装置において、前記一次純水システムから前記回収ラインまでの任意の箇所に配置された少なくとも10ppb、好ましくは少なくとも5ppbまでの超純水中の過酸化水素を検出可能な過酸化水素モニターと、前記過酸化水素モニターの下流側に設けられた切替バルブを備えた分岐管とを有することを特徴としている。

【0015】

過酸化水素モニターと分岐管は、二次純水システムのユースポイントの近辺、特に回収ラインの活性炭処理装置の下流側に配置されることが特に好ましい。

【0016】

本発明の超純水製造装置に使用される活性炭処理装置、特に回収ラインに用いられる活性炭処理装置としては、過酸化水素に対する分解能が異なる少なくとも2種の活性炭を、過酸化水素に対する分解能が低い方の活性炭を上流側に、過酸化水素に対する分解能が高い方の活性炭を下流側に配置したものが適している。過酸化水素に対する分解能が低い活性炭は、通常の水処理に用いられているもので、例えば、やし殻活性炭、石炭系活性炭等が例示される。これらの活性炭は、内部に10～10000Å程度（その大半は10～20Åである）の細孔が無数に形成されており、500～1500m²程度の比表面積を有

10

20

30

40

50

している。なお、本明細書における活性炭の細孔分布及び比表面積は、窒素ガス (N_2)、アルゴンガス (Ar) 等による吸着法もしくは水銀圧入法により測定した値である。

【0017】

これら通常の水処理に用いられている活性炭は、純水中例えば 10 mg/l の過酸化水素を $SV=10\text{ h}^{-1}$ で通水したとき処理水中の過酸化水素を $0.1\sim 1\text{ mg/l}$ ($=\times 1000\text{ }\mu\text{ g/l}$) 程度にまで減少させる分解能をもっている。なお、上記の SV は、空間速度 (Space Velocity) の意味であり、 $SV=\text{流速}(1(\text{リットル})/\text{h}(\text{時間}))/\text{充填活性炭量}(l)$ で表される。

【0018】

本発明で用いられる過酸化水素に対する分解能が高い方の活性炭は、 $20\sim 1000\text{ A}$ ($A=10\text{ nm}$) の細孔の割合を $10\text{ Vol}\%$ 以上、好ましくは $20\text{ Vol}\%$ 以上に高くするか、又は白金、パラジウム、銀のような分解触媒を担持させて過酸化水素に対する分解能を高くしたもので、純水中例えば 10 mg/l の過酸化水素を $SV=10\text{ h}^{-1}$ で通水したとき、処理水中の過酸化水素を $50\text{ }\mu\text{ g/l}$ 、好ましくは $10\text{ }\mu\text{ g/l}$ 、より好ましくは $5\text{ }\mu\text{ g/l}$ 未満にまで分解する性能を有るものである。

【0019】

細孔分布を変えて過酸化水素に対する分解能を高めた活性炭としては、例えば、米国カルボン・カーボン・コーポレーション ($\text{Calgon Carbon Corporation}$) から販売されているセンタウ (CENTAUR) (商品名) が例示される。また、過酸化水素高分解触媒を担持させた活性炭としては、クラレケミカル株式会社製 T-SB (商品名) が例示される。

【0020】

本発明における過酸化水素に対する分解能が低い方の活性炭としては、従来水処理に用いられている通常の活性炭を用いることができる。

【0021】

本発明のイオン交換処理に用いられるイオン交換装置としては、カチオン・アニオン交換樹脂を用いた混床式イオン交換塔もしくはカチオン交換樹脂を用いた単床塔とアニオン交換樹脂を用いた単床塔の組み合わせ、イオンの吸着と再生を連続的に行う電気式イオン交換樹脂装置が例示される。

【0022】

本発明のイオン交換処理に用いられるイオン交換装置としては、カチオン・アニオン交換樹脂を用いた混床式イオン交換塔もしくはカチオン交換樹脂を用いた単床塔とアニオン交換樹脂を用いた単床塔の組み合わせ、イオンの吸着と再生を連続的に行う電気式イオン交換樹脂装置が例示される。

【0023】

なお、高性能活性炭の過酸化水素分解性能は、被処理水の pH に依存し、酸性よりも中性やアルカリ性のほうが過酸化水素の分解性能が高くなる。従って必要に応じて活性炭通水前にカセイソーダ等のアルカリ剤を添加して pH をアルカリ性にしても良い。また半導体製造等で使用された超純水は酸性薬品をふくんでいる。この場合前述のようにアルカリ剤を添加することが考えられるが、過酸化水素 30 ppm 程度で有れば pH が低くても全く問題無く分解できる。

【0024】

【発明の実施の形態】

次に、本発明の実施例について詳細に説明する。

【0025】

【実施例1】

図1は、本発明の超純水製造装置の実施例を概略的に示した図である。この装置は、一次純水システム1、一次純水システム1で生産された超純水を貯溜する超純水タンク21を含む二次純水システム2とを備えており、一次純水システム1の前段の前処理システムは図示を省略されている。

【0026】

二次純水システム2は、超純水タンク21、紫外線酸化装置22、非再生型イオン交換処理装置23a、23b、限外ろ過膜装置24、ユースポイント25及びリターンライン27を含む配管27を備えており、限外ろ過膜装置24とユースポイント25の間には、10ppbまでの過酸化水素を測定可能な過酸化水素モニター28が設置されている。また、ユースポイント25に至る配管27には電磁開閉バルブ29aと29bが設けられており、過酸化水素モニター28が所定濃度の過酸化水素を検出したときにはこの電磁開閉バルブ29aが閉じ29bが開いて、この超純水はユースポイントに行かないようになっている。

【0027】

図2は、二次純水システム2が正常な状態のときの各部で測定された過酸化水素濃度である。二次純水システム2は循環ラインであるから、非再生型イオン交換処理装置の性能が劣化すると、例えば一次純水システム1から過酸化水素が混入した一次純水が場合流入した場合、図3に示すように二次純水システム全体の過酸化水素濃度が高くなる。同図において、実線は過酸化水素を含まない一次純水流入時（回収水遮断時）を示し、鎖線は過酸化水素を含む一次純水流入時（回収水流入時）を示している。

【0028】

なお、この実施例では、限外ろ過膜装置24とユースポイント25の間に5ppbまで測定可能な過酸化水素モニター28を設置したが、紫外線酸化装置22と非再生型イオン交換処理装置23bとの間や一次純水システム1と二次純水システム2の間に過酸化水素モニター28を設置することも可能である。

【0029】

実施例2

図4は、本発明の他の実施例の要部を模式的に示したもので、供給経路31aは、図示を省略した前処理システムから一次純水システム1へ被処理水を供給する供給経路であり、供給経路31bは、前処理システム以外、例えば回収ラインから一次純水システム1へ被処理水を供給する供給経路である。

【0030】

これらの供給経路31a、31bは、それぞれ一次純水システム1に並列的に被処理水を給水し、一次純水システム1で生成された一次純水は二次純水システム2に給水されている。各供給経路31a、31bと一次純水システム1の間には、それぞれ流量調整バルブ32a、32bが介挿されている。また、一次純水システム1の任意の箇所には、5ppbまでの過酸化水素を測定可能な過酸化水素モニター28が設置され、この過酸化水素モニター28が所定濃度の過酸化水素を検出したときにはこの流量調整バルブ32a、32bの開度が調節されて供給経路31a、31bの供給比率が変わるか、あるいは一方が閉じられるようになっている。

【0031】

この実施例において、例えば供給経路31bが、過酸化水素の混入する可能性のある回収ラインであったとすると、過酸化水素モニター28が所定濃度の過酸化水素を検出したときには、流量調整バルブ32aの開度が大きくされ、流量調整バルブ32bが閉じられるように開閉制御が行われる。

【0032】

過酸化水素モニター28が所定の濃度の過酸化水素を検出した場合には、この過酸化水素は二次純水システム2からの回収水に起因するから、流量調整バルブを調整して供給経路21、22からの給水比率を変えることにより、過酸化水素濃度を基準以下にまで低下させることが可能である。

【0033】

実施例3

この実施例は、図5に示すように、一次純水システム1及び二次純水システム2の任意の箇所に5ppbまでの過酸化水素を測定可能な過酸化水素モニター28a、28bを設置

し、前処理システム30と一次純水システム1の間、一次純水システム1と二次純水システム2の間の主配管40にそれぞれ分岐管41a、41bを設け、それぞれ分岐部の下流側に電磁開閉バルブ32a、32b、33a、33bを設置している。

【0034】

この実施例の場合にも過酸化水素モニター28a又は28bが所定濃度の過酸化水素を検出したときには、上流側にある分岐管41a、41bの電磁開閉バルブ32b又は33bを開放し電磁開閉バルブ32a又は32bが閉じて過酸化水素を含有する被処理水が二次純水システム2に流れることを抑制する。

【0035】

実施例4

この実施例は、図6に示すように、前処理システム30と一次純水システム1間に過酸化水素モニター28a、28bを設置し、前処理システム30と一次純水システム1との間、一次純水システム1と二次純水システム2との間の主配管40にそれぞれ分岐管41a、41bを設け、それぞれ分岐部の下流側に電磁開閉バルブ32a、32b、33a、33bを設置したものである。

【0036】

この実施例によれば、実施例3の場合と同様に、一次純水システム1と二次純水システム2へ流入する被処理水の水質を管理することができる。

【0037】

実施例5

この実施例は、図7に示すように、回収ライン50に設けた分岐管51を挟んでその上流側、下流側の配管及び一次純水システム1に過酸化水素モニター28a、28b、28cを設置したものである。この実施例では、いずれの過酸化水素モニター28a、28b、28cからも回収ライン50に設けた電磁開閉バルブ32aと分岐管51に設けた電磁開閉バルブ32bを制御可能とされている。

【0038】

この実施例によれば、複数箇所に設置した過酸化水素モニターにより電磁開閉弁を制御するので、過酸化水素を含む被処理水が二次純水システムまで給水される可能性がさらに小さいものとなる。

【0039】

【発明の効果】

以上の実施例からも明らかなように、本発明によれば、ユースポイントで使用される超純水への過酸化水素の残留をほぼ完全に除去することができ、これによって機能水の濃度管理が容易となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例の構成を概略的に示す図。

【図2】 二次純水システムにおける各部の過酸化水素濃度を示すグラフ。

【図3】 本発明の効果を示すグラフ。

【図4】 本発明の他の実施例の構成を概略的に示す図。

【図5】 本発明の他の実施例の構成を概略的に示す図。

【図6】 本発明の他の実施例の構成を概略的に示す図。

【図7】 本発明の他の実施例の構成を概略的に示す図。

【符号の説明】

1……一次純水システム、2……二次純水システム、21……超純水タンク、22……紫外線酸化装置、23a、23b……非再生型イオン交換処理装置、24……膜外ろ過膜装置、25……ユースポイント、27'……リターンライン、28……過酸化水素モニター、29……電磁開閉バルブ

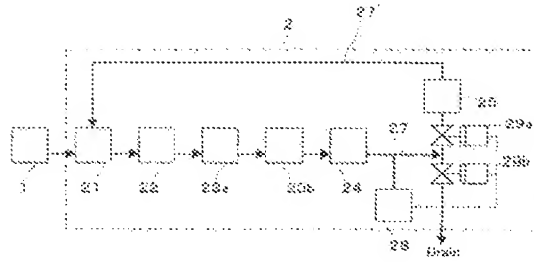
10

20

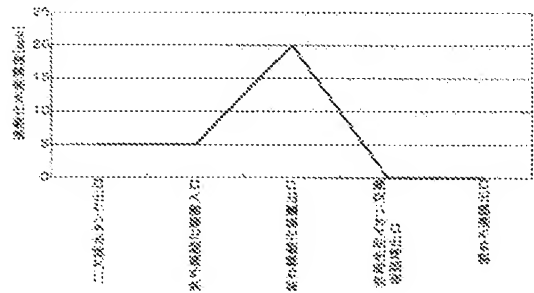
30

40

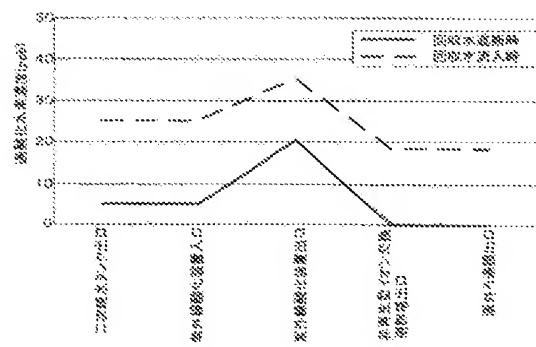
【図 1】



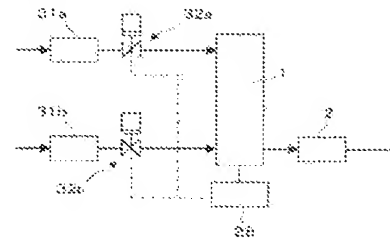
【図 2】



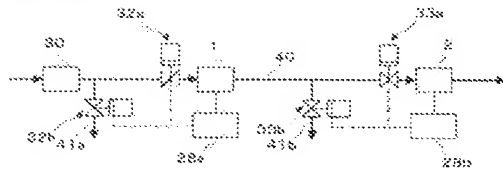
【図 3】



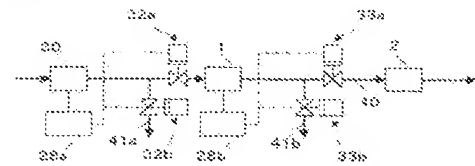
【図 4】



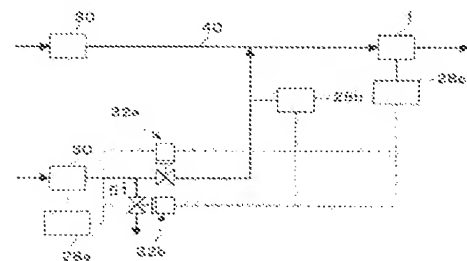
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.

F I

テーフコード (参考)

C 0 2 F	9/00	5 0 2 J
C 0 2 F	9/00	5 0 2 N
C 0 2 F	9/00	5 0 2 P
C 0 2 F	9/00	5 0 2 Z
C 0 2 F	9/00	5 0 3 B
C 0 2 F	9/00	5 0 4 B
C 0 2 F	9/00	5 0 4 E
C 0 2 F	1/32	
C 0 2 F	1/42	A
C 0 2 F	1/58	B

F ターム (参考) 4D025 AA04 BA09 BA15 BB02 BB04 DA04 DA05 DA06 DA10
 4D037 AA01 BA18 CA02 CA04 CA15
 4D038 AA01 AB26 BA04 BB07 BB08 BB09 BB10 BB17 BB20

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-181369

(43)Date of publication of application : 02.07.2004

(51)Int.Cl. C02F 9/00
C02F 1/32
C02F 1/42
C02F 1/58

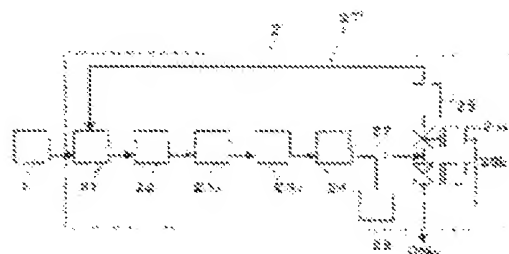
(21)Application number : 2002-351846 (71)Applicant : NOMURA MICRO SCI CO LTD
(22)Date of filing : 03.12.2002 (72)Inventor : YAMAKI YOSHITAKA
ABE TOSHIKAZU
TAKANO KOJI

(54) ULTRAPURE WATER MAKING APPARATUS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ultrapure water making apparatus constituted so as to eliminate the mixing with even a very small amount of hydrogen peroxide at a use point.

SOLUTION: The ultrapure water making apparatus, which has a pretreatment system, a primary pure water system, a secondary pure water system and a recovery system, has a hydrogen peroxide monitor arranged at an arbitrary place between the primary pure water system and the recovery system to detect hydrogen peroxide up to 10 ppb in ultrapure water and the branch pipe equipped with a changeover valve provided on the downstream side of the hydrogen peroxide monitor. When hydrogen peroxide with a predetermined concentration is detected by the hydrogen peroxide monitor, ultrapure water containing hydrogen peroxide is discharged so as not to go to the use point.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.11.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application]

other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

The pretreatment system from which the suspended solid contained in raw water is removed, and the primary-pure-water system which processes the treated water of said pretreatment system, considers as ultrapure water, and stores this ultrapure water in an ultrapure water tank, Process the ultrapure water stored by said ultrapure water tank with the processing means containing ultraviolet ray oxidation equipment and an ion exchange unit, and the point of use is supplied. The secondary pure-water system which makes the ultrapure water which was not used by the point of use flow back on said ultrapure water tank. In the ultrapure water equipments which have recovery Rhine which makes said pretreatment system or a primary-pure-water system flow back through the processing means which collects the ultrapure water used by said point of use, and contains activated-carbon-treatment equipment,

Ultrapure water equipments characterized by having the hydrogen-peroxide monitor which has been stationed in the part of the arbitration from said primary-pure-water system to said recovery Rhine, and which can detect the hydrogen peroxide in the ultrapure water to 10ppb at least, and the branch pipe equipped with the change bulb prepared in said hydrogen-peroxide monitor's downstream or the upstream.

[Claim 2]

Said hydrogen-peroxide monitor and said branch pipe are ultrapure water equipments according to claim 1 characterized by being arranged just before the point of use of said secondary pure-water system, and/or the activated-carbon-treatment equipment of recovery Rhine.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to ultrapure water equipments.

[0002]

[Description of the Prior Art]

The ultrapure water which the ultrapure water used for a semi-conductor production process etc. was generally refined by the pretreatment system and the primary-pure-water system, was once stored by the ultrapure water tank, and was stored by the ultrapure water tank is used through a secondary pure-water system, supplying the point of use.

[0003]

A pretreatment system consists of coagulating sedimentation, a sand filtration method, an activated-charcoal-adsorption method, pH adjustment, etc., a primary-pure-water system consists of a filtration separation processor, adsorption treatment equipment, reverse osmotic membrane (RO) equipment, ultraviolet ray oxidation equipment, a deaerator, ion-exchange-treatment equipment, etc., and the secondary pure-water system consists of ultraviolet ray oxidation equipment, ion-exchange-treatment equipment, a ultrafiltration equipment, etc.

Moreover, when chemicals, such as a hydrogen peroxide, are not mixed in the ultrapure water used by the point of use so much, it is collected in order to use it as raw water for ultrapure water manufacture again. Recycled water is returned to a pretreatment system and a primary-pure-water system, after setting on a recovery line and removing or disassembling a chemical etc.

Inserting the activated-carbon-treatment equipment for disassembling into this recovery line the hydrogen peroxide mixed as a chemical is also performed.

[0004]

Although it was performed that it is found out that the functional water in which activity gases, such as hydrogen, oxygen, and ozone, were dissolved is effective in washing of a silicon wafer, and it prepares the manufacturing installation of functional water in a secondary pure-water system recently, there was a problem that the concentration management was very difficult.

[0005]

When this invention person advanced research about this problem, he found out being unable to disassemble a hydrogen peroxide thoroughly, but a hydrogen peroxide remaining to ppb order in recycled water, and even an end ultrapure water system reaching, without this hydrogen peroxide that carries out minute amount survival being decomposed by a primary-pure-water system and the secondary pure-water system, and fluctuating the concentration of the functional water using ultrapure water by the activated carbon inserted in the conventional recovery line.

[0006]

That is, when the ultrapure water which was 0 ppm measured by the hydrogen-peroxide monitor using an iodine electrode titrimetric method by the hydrogen-peroxide monitor using the conventional detecting method using the hydrogen-peroxide test paper or a conventional permanganic acid method, or an iodine electrode method, a hydrogen peroxide is detected in the range of 5 ~ 30ppb, and this hydrogen peroxide that carries out minute amount survival was fluctuating the concentration of functional water.

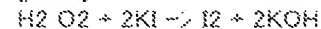
[0007]

The hydrogen-peroxide monitor using an iodine electrode titrimetric method puts in the ultrapure water of a sample into the acidic solution which dissolved a sodium thiosulfate and potassium iodide, oxidizes iodine ion quantitatively with the hydrogen peroxide in ultrapure water, makes the iodine generated by oxidization react to a sodium thiosulfate and a quantum target, and asks for hydrogen-peroxide concentration.

[0008]

A hydrogen peroxide oxidizes iodine ion quantitatively in an acidic solution including a reaction catalyst, and generates iodine.

[0009]



[0010]

The generated iodine reacts to a sodium thiosulfate and a quantum target in an acidic solution.

[0011]

$$I_2 + 2Na_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

[0012]

As a commercial hydrogen-peroxide monitor which can detect the hydrogen peroxide in the ultrapure water to 5ppb using this principle, a "process tight RETA AHP-310L hydrogen-peroxide full automatic analyzer" (Hiranuma Sangyo Co., Ltd.) is mentioned.

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

This invention was made based on this knowledge, and when the minute amount hydrogen-peroxide monitor of this high degree of accuracy is stationed and a hydrogen peroxide exceeds a reference value near the downstream of the part of the arbitration of ultrapure water equipments, especially activated-carbon-treatment equipment, or the point of use, it aims at offering the ultrapure water equipments it was made not to make the ultrapure water containing a hydrogen peroxide let flow to the downstream.

[0014]

[Means for Solving the Problem]

The pretreatment system from which the suspended solid with which the ultrapure water manufacture approach of this invention is included in raw water is removed. The primary-pure-water system which processes the treated water of said pretreatment system, considers as ultrapure water, and stores this ultrapure water in an ultrapure water tank. Process the ultrapure water stored by said ultrapure water tank with the processing means containing ultraviolet ray oxidation equipment and an ion exchange unit, and the point of use is supplied. The secondary pure-water system which makes the ultrapure water which was not used by the point of use flow back on said ultrapure water tank. In the ultrapure water equipments which have the recovery line which makes said pretreatment system or a primary-pure-water system flow back through the processing means which collects the ultrapure water used by said point of use, and contains activated-carbon-treatment equipment it has been arranged in the part of the arbitration from said primary-pure-water system to said recovery line --- at least with 10ppb and the hydrogen-peroxide monitor which can detect the hydrogen peroxide in the ultrapure water to 5ppb desirable at least it is characterized by having the branch pipe equipped with the change bulb prepared in said hydrogen-peroxide monitor's downstream.

[0015]

A hydrogen-peroxide monitor and a branch pipe have especially the desirable thing arranged at the downstream of the neighborhood of the point of use of a secondary pure-water system, especially the activated-carbon-treatment equipment of a recovery line

[0016]

What has arranged to the downstream activated carbon with higher resolution [as opposed to a hydrogen peroxide for activated carbon with lower resolution / as opposed to a hydrogen peroxide for at least two sorts of activated carbon with which the resolution to a hydrogen peroxide differs as the activated-carbon-treatment equipment used for the ultrapure water equipments of this invention, especially activated-carbon-treatment equipment used for a recovery line] is suitable for the upstream. The activated carbon with the low resolution to a hydrogen peroxide is used for the usual water treatment, and coconut husks activated carbon, activated carbon from coal, etc. are illustrated. About [10-10000A] (the most is 10-20A) pore is innumerable formed in the interior, and these activated carbon is 2500-1500m. It has the specific surface area of extent. In addition, the pore distribution of activated carbon and specific surface area in this description are the value measured with the adsorption process or method of mercury penetration by nitrogen gas (N₂), argon gas (Ar), etc.

[0017]

The activated carbon used for water treatment usual [these] has the resolution which decreases the hydrogen peroxide in treated water even to 0.1 ~ 1 mg/l (= x1000microg/l) extent, when it lets the hydrogen peroxide of the inside of pure water, for example, 10 mg/l, flow by SV=10h⁻¹. In addition, above-mentioned SV means space velocity (Space Velocity), and is expressed with the SV= rate of flow (l (liter)/h (time amount)) / the amount of restoration activated carbon (l).

[0018]

The activated carbon with the higher resolution to the hydrogen peroxide used by this invention it is what made it it is desirable and higher than 20Vol%, or was made to support platinum, palladium, and a decomposition catalyst like silver, and made high more than 10Vol% and resolution to a hydrogen peroxide for the rate of the pore of 20-1000A (A= 10nm). When it lets the hydrogen peroxide of the inside of pure water, for example, 10 mg/l, flow by SV=10h⁻¹, they are 50microg/l and the thing which exists preferably 10microg/l and the engine performance more preferably decomposed under into 5microg/l about the hydrogen peroxide in treated water.

[0019]

as the activated carbon which changed pore distribution and raised the resolving power to a hydrogen peroxide --- for example, U.S. Calgon Carbon Corporation (Calgon Carbon Corporation) from --- SENTAUR (CENTAUR) (trade name) currently sold is illustrated. Moreover, as activated carbon which made the hydrogen-peroxide superresolution catalyst support, it is Kuraray chemical incorporated company make. T-SB (trade name) is illustrated.

[0020]

As activated carbon with the lower resolution to the hydrogen peroxide in this invention, the usual activated carbon

conventionally used for water treatment can be used.

[0021]

the single flooring using the mix bed ion exchange tower or cation exchange resin used for the ion exchange treatment of this invention using the cation anion exchange resin as an ion exchange equipment --- the single flooring using a column and an anion exchange resin --- the combination of a column and the electric-type ion-exchange-resin equipment which performs adsorption and playback of ion continuously are illustrated.

[0022]

the single flooring using the mix bed ion exchange tower or cation exchange resin used for the ion exchange treatment of this invention using the cation anion exchange resin as an ion exchange equipment. --- the single flooring using a column and an anion exchange resin --- the combination of a column and the electric-type ion-exchange-resin equipment which performs adsorption and playback of ion continuously are illustrated.

[0023]

In addition, as for the hydrogen-peroxide resolvability ability of high performance activated carbon, in the alkalinity, depending on pH of processed water, the resolvability ability of a hydrogen peroxide becomes [neutrality or] high rather than acidity. Therefore, alkali chemicals, such as caustic soda, may be added before activated carbon water flow if needed, and pH may be made into alkalinity. Moreover, the ultrapure water used by semi-conductor manufacture etc. contains the acid chemical. In this case, although it is possible to add alkali chemicals as mentioned above, it is 30 ppm of hydrogen peroxides. If it is with extent, even if pH is low, it can decompose without a problem.

[0024]

[Embodiment of the Invention]

Next, the example of this invention is explained in a detail.

[0025]

[Example 1]

Drawing 1 is drawing having shown the example of the ultrapure water equipments of this invention roughly. This equipment is equipped with the secondary pure-water system 2 containing the ultrapure water tank 21 which stores the ultrapure water produced by the primary-pure-water system 1 and the primary-pure-water system 1, and the pretreatment system of the preceding paragraph of the primary-pure-water system 1 is having the graphic display omitted.

[0026]

The secondary pure-water system 2 is equipped with the piping 27 containing the ultrapure water tank 21, ultraviolet ray oxidation equipment 22, the non-reproducing mold ion-exchange-treatment equipments 23a and 23b, ultrafiltration membrane equipment 24, the point of use 25, and return line 27', and the measurable hydrogen-peroxide monitor 28 is installed in the hydrogen peroxide to 10ppb between ultrafiltration membrane equipment 24 and the point of use 25. moreover --- the piping 27 which results in the point of use 25 --- electromagnetism --- the time of the closing motion bulbs 29a and 29b being formed, and the hydrogen-peroxide monitor 28 detecting the hydrogen peroxide of predetermined concentration --- this electromagnetism --- closing 29b opens [closing motion bulb 29a], and this ultrapure water goes to the point of use.

[0027]

Drawing 2 is the hydrogen-peroxide concentration measured in each part in case the secondary pure-water system 2 is in a normal condition. When the engine performance of non-reproducing mold ion-exchange-treatment equipment deteriorated and the primary pure water which the hydrogen peroxide mixed, for example from the primary-pure-water system 1 carries out field unification close [of it] since secondary pure-water SHISUTE 2 is a circulation line, as shown in drawing 3, the hydrogen-peroxide concentration of the whole secondary pure-water system becomes high. In this drawing, a continuous line shows the time of the primary-pure-water inflow which does not contain a hydrogen peroxide (at the time of recycled water cutoff), and the chain line shows the time of the primary-pure-water inflow containing a hydrogen peroxide (at the time of a recycled water inflow).

[0028]

In addition, although the hydrogen-peroxide monitor 28 measurable to 5ppb was installed between ultrafiltration membrane equipment 24 and the point of use 25 in this example, it is also possible to install the hydrogen-peroxide monitor 28 between ultraviolet ray oxidation equipment 22 and non-reproducing mold ion-exchange-treatment equipment 23b and between the primary-pure-water system 1 and the secondary pure-water system 2.

[0029]

Example 2

Drawing 4 is what showed the important section of other examples of this invention typically, supply path 31a is a supply path which supplies processed water to the primary-pure-water system 1 from the pretreatment system which omitted the graphic display, and supply path 31b is a supply path which supplies processed water to the primary-pure-water system 1 from the recovery line except a pretreatment system.

[0030]

These supply paths 31a and 31b supply water in juxtaposition to the primary-pure-water system 1 in processed water, respectively, and water is supplied to the primary pure water generated by the primary-pure-water system 1 by the secondary pure-water system 2. Between each supply paths 31a and 31b and the primary-pure-water system 1, positive crankcase ventilation valves 32a and 32b are inserted, respectively. Moreover, when the measurable hydrogen-peroxide monitor 28 is installed in the part of the arbitration of the primary-pure-water

system 1 in the hydrogen peroxide to 5ppb and this hydrogen-peroxide monitor 28 detects the hydrogen peroxide of predetermined concentration, the opening of these positive crankcase ventilation valves 32a and 32b is adjusted, and the supply ratio of the supply paths 31a and 31b changes, or one side is closed.

[0031]

In this example, supposing supply path 31b is the recovery line which may mix a hydrogen peroxide, when the hydrogen-peroxide monitor 28 detects the hydrogen peroxide of predetermined concentration, the opening of positive crankcase ventilation valve 32a is enlarged, and closing motion control is performed so that positive crankcase ventilation valve 32b may be closed.

[0032]

When the hydrogen-peroxide monitor 28 detects the hydrogen peroxide of predetermined concentration, since this hydrogen peroxide originates in recycled water from the secondary pure-water system 2, it can reduce hydrogen-peroxide concentration below on criteria by adjusting a positive crankcase ventilation valve and changing the feed water ratio from the supply paths 21 and 22.

[0033]

Example 3

This example installs the measurable hydrogen-peroxide monitors 28a and 28b in the part of the arbitration of the primary-pure-water system 1 and the secondary pure-water system 2 for the hydrogen peroxide to 5ppb, as shown in drawing 5. the process line 40 between the pretreatment system 30, between the primary-pure-water systems 1 and the primary-pure-water system 1, and the secondary pure-water system 2 --- respectively --- branch pipes 41a and 41b --- preparing --- respectively --- the downstream of a tee --- electromagnetism --- the closing motion bulbs 32a, 32b, 33a, and 33b are installed.

[0034]

the electromagnetism of the branch pipes 41a and 41b which are in the upstream when hydrogen-peroxide monitor 28a or 28b detects the hydrogen peroxide of predetermined concentration also in the case of this example --- closing motion bulb 32b or 33b --- opening --- electromagnetism --- it controls that the processed water which closing motion bulb 32a or 32b closes, and contains a hydrogen peroxide flows to the secondary pure-water system 2.

[0035]

Example 4

this example is shown in drawing 6 --- as --- between the pretreatment system 30 and the primary-pure-water system 1 --- the hydrogen-peroxide monitors 28a and 28b --- installing --- the process line 40 between between the pretreatment system 30 and the primary-pure-water systems 1, the primary-pure-water system 1, and the secondary pure-water system 2 --- respectively --- branch pipes 41a and 41b --- preparing --- respectively --- the downstream of a tee --- electromagnetism --- the closing motion bulbs 32a, 32b, 33a, and 33b are installed.

[0036]

According to this example, the water quality of the processed water which flows into the primary-pure-water system 1 and the secondary pure-water system 2 is manageable like the case of an example 3.

[0037]

Example 5

This example installs the hydrogen-peroxide monitors 28a, 28b, and 28c in piping and the primary-pure-water system 1 of that upstream and the downstream on both sides of the branch pipe 51 formed in the recovery line 50, as shown in drawing 7. the electromagnetism prepared in the recovery line 50 in this example from any hydrogen-peroxide monitors 28a, 28b, and 28c --- the electromagnetism prepared in closing motion bulb 32a and a branch pipe 51 --- closing motion bulb 32b is made controllable.

[0038]

the hydrogen-peroxide monitor which installed in two or more places according to this example --- electromagnetism --- since a closing motion valve is controlled, possibility that water will be supplied to the processed water containing a hydrogen peroxide even to a secondary pure-water system will become still smaller.

[0039]

[Effect of the Invention]

According to this invention, the residual of the hydrogen peroxide to the ultrapure water used by the point of use can be removed nearly thoroughly, and concentration management of functional water becomes easy by this so that clearly also from the above example.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Drawing showing the configuration of one example of this invention roughly.

[Drawing 2] The graph which shows the hydrogen-peroxide concentration of each part in a secondary pure-water system.

[Drawing 3] The graph which shows the effectiveness of this invention.

[Drawing 4] Drawing showing the configuration of other examples of this invention roughly.

[Drawing 5] Drawing showing roughly the configuration of the example of other ** of this invention.

[Drawing 6] Drawing showing the configuration of other examples of this invention roughly.

[Drawing 7] Drawing showing the configuration of other examples of this invention roughly.

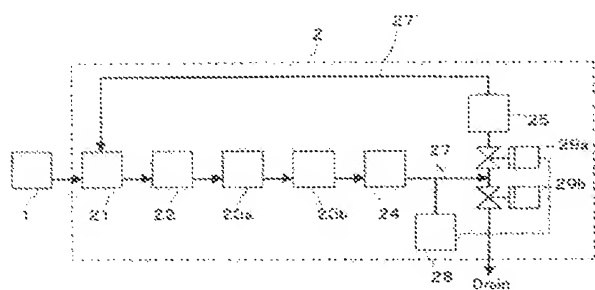
[Description of Notations]

1 ... a primary-pure-water system and 2 ... a secondary pure-water system and 21 ... an ultrapure water tank and

22 .. ultraviolet ray oxidation equipment, and 23a and 23b .. non-reproducing mold ion-exchange-treatment equipment and 24 .. ultrafiltration membrane equipment and 25 .. the point of use and 27' .. a return line and 28 .. a hydrogen-peroxide monitor and 29 .. electromagnetism --- a closing motion bulb

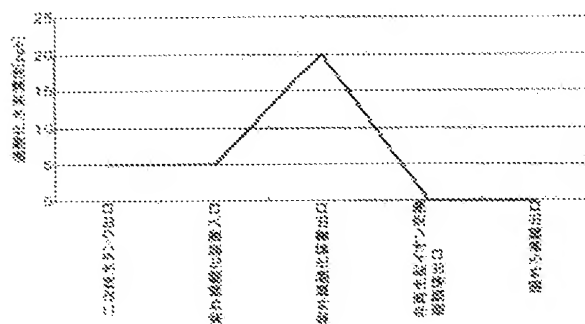
[Translation done.]

Drawing selection drawing 1



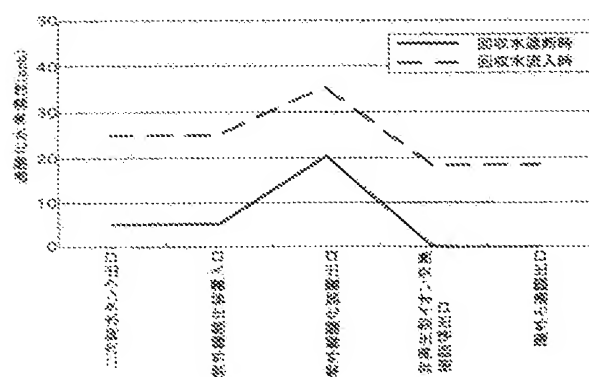
[Translation done.]

Drawing selection drawing 2



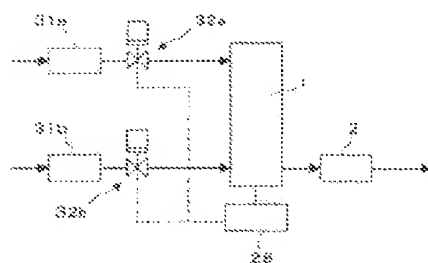
[Translation done.]

Drawing selection drawing 3



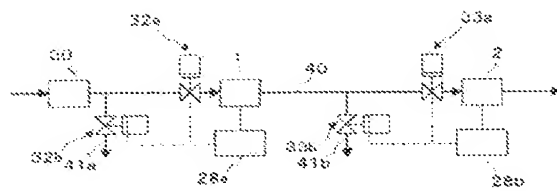
[Translation done.]

Drawing selection drawing 4



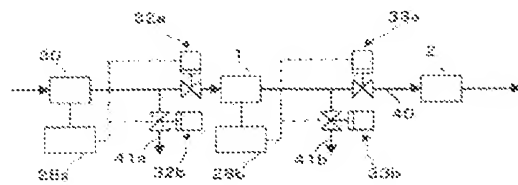
[Translation done.]

Drawing selection drawing 5



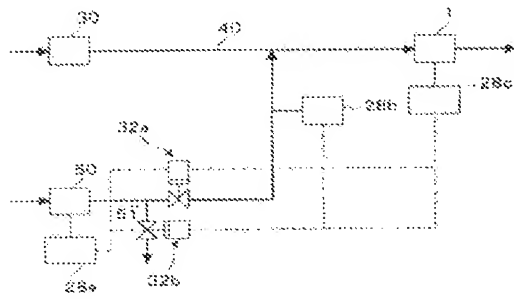
[Translation done.]

Drawing selection drawing 6



[Translation done.]

Drawing selection drawing 7



[Translation done.]